

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-062777

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

G03G 21/10
G03G 5/147
G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2000-249700

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 21.08.2000

(72)Inventor : ITAMI AKIHIKO
UCHINO SATORU
OMURA TAKESHI

(54) IMAGE-FORMING METHOD AND IMAGE-FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image-forming method and image-forming apparatus, capable of maintaining cleaning performance for a long period of time, eliminating image defects and forming proper electrophotographic images, when an organic photoreceptor having a siloxane resin layer as a protective layer and polymerized toners is used.

SOLUTION: This image-forming method is characterized by the organic photoreceptor having the organic photoreceptor, having the siloxane resin layer as the protective layer and the average value of the dynamic torque value generated between the organic photoreceptor and a cleaning blade being designed to satisfy equations 1 and 2, when the average value of the dynamic torque when a toner image is formed on the organic photoreceptor is defined as Y0 and the average value of the dynamic torque, when the toner image is formed at a blackening rate of 100% is defined as Y100.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-62777

(P 2 0 0 2 - 6 2 7 7 7 A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002. 2. 28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03G 21/10		G03G 5/147	502 2H005
5/147	502	9/08	2H034
9/08		21/00	318 2H068
9/087		9/08	381
			384
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全31頁)			

(21) 出願番号	特願2000-249700 (P 2000-249700)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成12年8月21日 (2000. 8. 21)	(72) 発明者	伊丹 明彦 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内
		(72) 発明者	内野 哲 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内
		(72) 発明者	大村 健 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体と重合トナーを用いた場合に、長期に亘ってクリーニング性能を保持し、画像不良がなく、良好な電子写真画像を形成できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【解決手段】 有機感光体が保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体であり、且つ該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値が、前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合の動トルクの平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値を Y_{100} としたとき式1、及び式2を満足するように設計されていることを特徴とする画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体が保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体であり、且つ該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値が、前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合の動トルクの平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値を Y_{100} としたとき下記式 1、及び式 2 を満足するように設計されていることを特徴とする画像形成方法。

式 1

$$0.2 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.01$$

式 2

$$2.95 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.15$$

(Y_{100} 、 Y_0 の単位: $N \cdot m$)

【請求項 2】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体が保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体であり、且つ該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値が、前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合の動トルクの平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値を Y_{100} としたとき、動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間 (τ) が 0.010 ~ 0.500 秒に設計されていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体が保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体であり、且つ該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値が、前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合の動トルクの平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値を Y_{100} としたとき前記式 1、及び式 2 を満足し、且つ動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間 (τ) が 0.010 ~ 0.500 秒に設計されていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 前記トナーとして、トナー粒子の形状係数の変動係数が 16% 以下であり、且つ該トナー粒子の

個数粒度分布における個数変動係数が 27% 以下であるトナーを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記トナーとして、形状係数が 1.2 ~ 1.6 の範囲にあるトナー粒子を 65 個数% 以上含有するトナーを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記トナーとして、角がないトナー粒子を 50 個数% 以上含有するトナーを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記トナーとして、トナー粒子の個数平均粒径が 3 ~ 8 μm であるトナーを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記トナーとして、トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であるトナーを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記トナーとして、重合性単量体を水系媒体中で重合して得られるトナー粒子を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 10】 前記トナーとして、重合性単量体を水系媒体中で会合して得られるトナー粒子を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 11】 請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式の複写機やプリンター等に用いられる画像形成方法、画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式の画像形成装置に用いられる像担持体としては有機光導電性物質を含有する有機感光体（以下単に感光体とも云う）が最も広く用いられている。有機感光体は可視光から赤外光まで各種露光光源に対応した材料が開発し易いこと、環境汚染のない材料を選択できること、製造コストが安いこと等が他の感光体に対して有利な点であるが、唯一の欠点は機械的強度が弱く、多数枚の複写やプリント時に感光体表面の劣化や傷の発生がある事である。

10

20

30

40

50

【0 0 0 3】しかしながら、前記有機感光体は該感光体上に形成された静電潜像を顕像化したトナーとの接触エネルギーが大きく、該トナー像を転写工程で転写材に転写した後に、該感光体上に残留する残留トナーのクリーニングに種々の問題を発生しがちである。

【0 0 0 4】一方、電子写真方式の画像形成方法は近年のデジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流と成ってきている。デジタル方式の画像形成方法は 4 0 0 d p i 等の 1 画素の小さなドット画像を顕像化することを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。

【0 0 0 5】一方、クリーニングに伴う有機感光体表面の劣化に関しては、感光体表面の機械的強度を高くする技術が種々提案されている。有機感光体の表面摩耗を改良する技術として、特開平 1 0 - 2 7 5 2 4 5 号で表面層にシロキサン樹脂層を有する感光体が提案されている。該シロキサン樹脂層を有する感光体は従来の有機感光体と異なり、クリーニングによる表面摩耗が小さいため、クリーニングブレード（以後、単にブレードとも云う）との摩擦力が大きくなり、従来のクリーニングブレードによるクリーニングではブレードめくれや、ブレードの振動のふれからくるトナーすり抜けといったクリーニング不良を発生しやすい。

【0 0 0 6】又、高画質化技術の他の 1 つがトナーの製造技術に関する技術である。これまで電子写真画像の形成にはバインダー樹脂と顔料を混合、混練後に粉碎して得られるトナー粉体を分級工程で分級した、いわゆる粉碎トナーが主として用いられてきたが、このような製造工程を経て得られるトナーはトナー粒子の粒度分布を均一化するのに限界があり、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化が不十分である。このような粉碎トナーを用いた電子写真画像では十分な高画質化を達成させることは困難である。

【0 0 0 7】近年、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化を達成する手段として、重合トナーを用いた電子写真用現像剤、或いは画像形成方法が提案されている。該重合トナーは原料モノマーを水系で均一に分散した後に重合させトナーを製造することから、トナーの粒度分布、及び形状が均一なトナーが得られる。

【0 0 0 8】ここで、前記重合トナーを有機感光体を用いた画像形成装置に採用するとき新たな技術課題が発生している。即ち、該重合トナーは前記のように、トナー形状がモノマーの重合過程等で形成されるため、ほぼ球形の形状で作製される。既によく知られているように前記有機感光体上の球形形状の残留トナーはクリーニング不良を発生しやすい。特に有機感光体は表面が摩耗しやすく、摩耗で発生した表面の凹凸にトナーが付着すると、画像に生じない程度の微細なトナーのすり抜けが長期に渡り発生し、これらすり抜けたトナーが帯電部材（帯電ワイヤや帯電ローラ）を汚染し、その結果ハーフ

トーン画像等に画像ムラを発生させる。

【0 0 0 9】以上のような、有機感光体、或いは重合トナーを用いた画像形成方法で発生するブレードめくれやトナーすり抜けといったクリーニング不良を改良するために、これまで種々の提案がなされている。中でも重合トナーの形状を球形から楕円形状にする提案、重合トナーの表面形状を凹凸形状にする提案等がこれまで行われてきたが、これらの提案でも尚十分な解決手段となっていない。

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記問題を解決し、保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体と重合トナーを用いた場合に、長期に亘ってクリーニング性能を保持し、画像不良がなく、良好な電子写真画像を形成できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記問題を解決するために検討を重ねた結果、感光体とクリーニングブレードの間に発生するトルクの変動を適正な範囲に調整することにより、良好なクリーニング性の確保とクリーニングブレードの安定した振動を維持させることが可能となり、上記課題を解決することが可能となった。即ち、本発明の目的は下記の構成のいずれかをとることにより達成されることを見出した。

【0 0 1 2】1. 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体が保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体であり、且つ該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値が、前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合の動トルクの平均値を Y_0 、1 0 0 % 黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値を Y_{100} としたとき下記式 1、及び式 2 を満足するように設計されていることを特徴とする画像形成方法。

【0 0 1 3】式 1

$$0.2 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.01$$

式 2

$$2.95 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.15$$

(Y_{100} 、 Y_0 の単位 : $N \cdot m$)

2. 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体が保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体であり、且つ該有機感光体とクリーニ

ングブレード間に発生する動トルク値の平均値が、前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合の動トルクの平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値を Y_{100} としたとき、動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間(τ)が0.010~0.500秒に設計されていることを特徴とする画像形成方法。

【0014】3. 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体が保護層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体であり、且つ該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値が、前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合の動トルクの平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値を Y_{100} としたとき前記式1、及び式2を満足し、且つ動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間(τ)が0.010~0.500秒に設計されていることを特徴とする画像形成方法。

【0015】4. 前記トナーとして、トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であり、且つ該トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナーを用いることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0016】5. 前記トナーとして、形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子を65個数%以上含有するトナーを用いることを特徴とする前記1~4のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0017】6. 前記トナーとして、角がないトナー粒子を50個数%以上含有するトナーを用いることを特徴とする前記1~5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0018】7. 前記トナーとして、トナー粒子の個数平均粒径が3~8 μ mであるトナーを用いることを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0019】8. 前記トナーとして、トナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であるトナーを用いることを特徴とする前記1~7のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0020】9. 前記トナーとして、重合性単量体を水系媒体中で重合して得られるトナー粒子を用いることを

特徴とする前記1~8のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0021】10. 前記トナーとして、重合性単量体を水系媒体中で重合して得られるトナー粒子を用いることを特徴とする前記1~9のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0022】11. 前記1~10のいずれか1項に記載の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【0023】本発明を更に詳しく説明する。本発明者等は上記本発明の構成を取るにより、有機感光体上に残留するトナーを有機感光体とクリーニングブレードの間に生ずる摩擦力を過大にすることなく、効果的に該有機感光体上に残留するトナーを除去することができ、良好で安定した画像を長期間に渡り、得ることができるを見出した。以下、本発明について詳細に説明する。

【0024】図1は本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の全体の構成を示す概要構成図である。

【0025】図1に示す画像形成装置は、デジタル方式による画像形成装置であって、画像読取り部A、画像処理部B(図示省略)、画像形成部C、転写紙搬送手段としての転写紙搬送部Dから構成されている。

【0026】画像読取り部Aの上部には原稿を自動搬送する自動原稿送り手段が設けられていて、原稿載置台111上に載置された原稿は原稿搬送ローラ112によって1枚宛分離搬送され読み取り位置113aにて画像の読み取りが行われる。原稿読み取りが終了した原稿は原稿搬送ローラ112によって原稿排紙皿114上に排出される。

【0027】一方、プラテンガラス113上に置かれた場合の原稿の画像は走査光学系を構成する照明ランプ及び第1ミラーから成る第1ミラーユニット115の速度 v による読み取り動作と、V字状に位置した第2ミラー及び第3ミラーから成る第2ミラーユニット116の同方向への速度 $v/2$ による移動によって読み取られる。

【0028】読み取られた画像は、投影レンズ117を通してラインセンサである撮像素子CCDの受光面に結像される。撮像素子CCD上に結像されたライン状の光学像は順次電気信号(輝度信号)に光電変換されたのちA/D変換を行い、画像処理部Bにおいて濃度変換、フィルタ処理などの処理が施された後、画像データは一旦メモリに記憶される。

【0029】画像形成部Cでは、画像形成ユニットとして、像担持体であるドラム状の感光体(以下、感光体ドラムとも云う)121と、その外周に、帯電手段である帯電器122、現像手段である現像装置(以下、現像器とも云う)123、転写手段である転写器124、分離手段である分離器125、クリーニング装置126及びPCL(プレチャージランプ)127が各々動作順に配置されている。感光体121は、光導電性化合物をドラ

ム基体上に塗布形成したもので、例えば有機感光体（OPC）が好ましく使用され、図示の時計方向に駆動回転される。

【0030】回転する感光体121へは帯電器122による一様帯電がなされた後、露光光学系130により画像処理部Bのメモリから呼び出された画像信号に基づいた像露光が行われる。書き込み手段である露光光学系130は図示しないレーザーダイオードを発光光源とし、回転するポリゴンミラー131、 $f\theta$ レンズ（符号なし）、シリンドリカルレンズ（符号なし）を経て反射ミラー132により光路が曲げられ主走査がなされるもので、感光体121に対してA₀の位置において像露光が行われ、感光体121の回転（副走査）によって潜像が形成される。本実施の形態の一例では文字部に対して露光を行い潜像を形成する。

【0031】感光体121上の潜像は現像装置123によって反転現像が行われ、感光体121の表面に可視像のトナー像が形成される。転写紙搬送部Dでは、画像形成ユニットの下方に異なるサイズの転写紙Pが収納された転写紙収納手段としての給紙ユニット141（A）、141（B）、141（C）が設けられ、また側方には手差し給紙を行う手差し給紙ユニット142が設けられていて、それらの何れかから選択された転写紙Pは案内ローラ143によって搬送路140に沿って給紙され、給紙される転写紙の傾きと偏りの修正を行うレジストローラ対144によって転写紙Pは一時停止を行ったのち再給紙が行われ、搬送路140、転写前ローラ143a及び転写進入ガイド板146に案内され、感光体121上のトナー画像が転写位置B₀において転写器124によって転写紙Pに転写され、次いで分離器125によって除電されて転写紙Pは感光体121面より分離し、搬送装置145により定着器150に搬送される。

【0032】定着器150は定着ローラ151と加圧ローラ152とを有しており、転写紙Pを定着ローラ151と加圧ローラ152との間を通過させることにより、加熱、加圧によってトナーを融着させる。トナー画像の定着を終えた転写紙Pは排紙トレイ164上に排出される。

【0033】図2は本発明のクリーニングブレードを有するクリーニング装置の構成図である。

【0034】本発明においてクリーニングブレード126Aの感光体への当接荷重P、当接角 θ の好ましい値としては、 $P=5\sim40\text{ N/m}$ 、 $\theta=5\sim35^\circ$ である。

【0035】又、前記クリーニングブレード自由長Lは図2に示すように支持部材191の端部から変形前のブレードの先端点の長さを表す。該自由長の好ましい値としては $L=6\sim15\text{ mm}$ である。前記クリーニングブレードの厚さは $0.5\sim10\text{ mm}$ が好ましい。

【0036】当接荷重Pはクリーニングブレード126Aを感光体ドラム121に当接させたときの圧接力P'

の法線方向ベクトル値である。

【0037】又当接角 θ は感光体の当接点Aにおける接線Xと変形前のブレード（図面では点線で示した）とのなす角を表す。172は支持部材を固定するための固定ねじ、193は荷重バネを示す。

【0038】本発明は有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の変動に関する関係が前記式1、式2を満足するように設計されていることを特徴とする。

10 【0039】式1、式2において、 Y_0 、 Y_{100} はそれぞれ本発明の有機感光体上にトナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルクの平均値と100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルクの平均値である。

【0040】本発明の有機感光体上にトナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルクとは感光体全面に白地画像を形成する場合の動トルクを示し、デジタル反転現像の場合は像露光を行わない画像領域、アナログ複写機等に用いられるノーマル現像では白地画像を形成する時の動トルクを示す。

20 【0041】トナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルクの平均値 Y_0 は上記感光体上に白地画像形成時の動トルク値を1データ/10msec毎に10秒間サンプリングし、その総データの単純平均で表す。

【0042】本発明の有機感光体上に100%黒化率のトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルクとは感光体全面に黒化度100%、即ち黒べた画像をトナー付着量 $0.55\sim0.75\text{ mg/cm}^2$ で画像

30 だしする場合の動トルクをいう。

【0043】100%黒化率のトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルクの平均値 Y_{100} は上記感光体上に黒べた画像形成時の動トルク値を1データ/10msec毎に10秒間サンプリングし、その総データの単純平均で表す。

【0044】クリーニングブレードに働く動トルクの測定方法は後述する動トルク測定器を用いて測定した。

40 【0045】本発明のクリーニング装置は前記動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間（ τ ）が $0.010\sim0.500$ 秒に設計されていることを特徴とする。

【0046】動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間（ τ ）とは白地画像から黒べた画像を連続して画だしをし、白地画像から黒地画像に移行する境界領域において出現する Y_0 から Y_{100} のレベルに到達する最短時間を云う。この最短時間の測定は、上記白地画像、及び黒べた画像の画像形成条件を安定化させる為に、それぞれの画像を1分以上形成する条件で行う。

50 【0047】図3はクリーニングブレードが本発明の有機感光体との摩擦により発生する動トルクの測定グラフ

である。

【0048】図3のC領域は白地画像部の動トルク波形を示し、D領域は黒べた画像部の動トルク波形を示す。 Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間(τ)は図3ではe~f、即ち $Y_0 \sim Y_{100}$ のレベルに移行する最短時間を示す。

【0049】本発明の動トルクの測定方法本発明の動トルクの計測は感光体ドラムを駆動させるモータと感光体ドラムの駆動軸との間にトルク測定器（（株）小野測器 MD 2 0 4 R）を設置して行った。図16は該トルク測定器の概念図である。このトルク測定器は感光体ドラムの駆動軸とその駆動モーター、帯電器122、露光光学系130、現像器123、トナー補給ユニット123H、及びクリーニング装置126から構成されている。トルク測定はクリーニング装置にクリーニングブレードを設定し、各設定条件毎に動トルクの測定を行った。クリーニングブレードの動トルクは前記トルク測定器で検出され、該測定器の信号を演算表示器（（株）小野測器 TS 3 6 0 0 A）に取り込みパーソナルコンピュータでデータ処理し、前記 Y_0 、 Y_{100} 、及び τ を算出した。上記動トルクの計測は例えば、感光体ドラム $\phi 80\text{mm}$ 、 $280\text{mm}/\text{sec}$ の周速条件で測定する。動トルク値のサンプリングは1データ/10msec。又、トルク測定器のスタート時も、感光体とクリーニングブレードにフッ素樹脂粉末のセッティングパウダーを散布し、感光体を1分間回転させた。

【0050】本発明の画像形成方法は有機感光体上にトナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルクの平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルクの平均値を Y_{100} としたとき下記式1、及び式2を満足するように設計されている。

【0051】式1

$$0.2 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.01$$

式2

$$2.95 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.15$$

(Y_{100} 、 Y_0 の単位： $\text{N} \cdot \text{m}$)

Y_{100} と Y_0 の関係が上記範囲を外れるとトナーのすり抜けが発生しやすく、白筋状の画像不良や中間調画像に画像ムラが発生しやすいく。

【0052】 Y_{100} と Y_0 の上記範囲は好ましくは $0.18 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.02$ 、 $2.85 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.2$ 、特に好ましくは $0.12 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.05$ 、 $2.3 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.3$ である。

【0053】本発明の画像形成方法はクリーニングブレードの動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間(τ)が $0.010 \sim 0.500$ 秒である。 τ が 0.010 未満だとブレードにバウンドが発生し、瞬間的なトナーのすり抜けが発生しやすく、ブレードに平行なライン状の画像不良が発生しやすいく。一方、 τ が

0.500 秒より大きい場合は画像濃度の変化に対して、ブレードの感光体に対する擦過力が十分追従することができなく、トナーのすり抜けが発生しやすくなり、これが原因となって感光体上にフィルミングが発生しやすいく。更に、 τ の好ましい範囲は $0.015 \sim 0.400$ 秒、特に好ましい範囲は $0.05 \sim 0.300$ 秒である。

【0054】本発明に用いられるクリーニングブレードは弾性体ゴムブレードが好ましく、その物性はゴム硬度と反発弾性を同時にコントロールすることにより、本発明のトルク変動を小さく制御でき、より有効にブレードの反転を抑制できる。 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ に於けるブレードのJISA硬度が65よりも小さくなるとブレードの反転が起り易くなり、80より大きくなるとクリーニング性能が低下する。また、反発弾性が80を超えるとブレードの反転がおこり易くなり、20以下だとクリーニング性能が低下する。より好ましい反発弾性は20以上80以下である。ヤング率は、 $294 \sim 588 \text{N}/\text{cm}^2$ の範囲のものが好ましい。(JISA硬度及び反発弾性ともJISK6301の加硫ゴム物理試験方法に基づき測定する。反発弾性の数値は%を示す。)

前記クリーニングブレードに用いられる弾性体ゴムブレードの材質としてはウレタンゴム、シリコンゴム、フッソゴム、クロロピレンゴム、ブタジエンゴム等が知られているが、これらの内、ウレタンゴムは他のゴムに比して摩耗特性が優れている点で特に好ましい。例えば、特開昭59-30574号に記載のポリカプロラクトンエステルとポリイソシアネートとを反応硬化せしめて得られるウレタンゴム等が好ましい。

【0055】本発明において、このクリーニングブレードの支持部材への固定方法は、感光体当接面側で支持部材に実質的に保持されていることが好ましい。このような保持方法を採用することにより、クリーニングブレードのトルク変動を安定化させることができる。図4はクリーニングブレードの支持部材への固定方法を示した図である。図4において、(b)より(a)の当接方法が好ましい。

【0056】感光体表面へのクリーニングブレードの適正圧接条件は、諸特性の微妙なバランスにより決められており、かなり狭いものである。クリーニングブレードの厚み等の特性によっても変わり、設定には精度を要する。しかし、クリーニングブレードは作製時にどうしてもその厚みに多少のバラツキができるため、適正な条件で常に設定されるとはいえず、例えば当初は適正に設定されても、適正領域が狭いため使用の過程で適正領域からはずれてしまうこともある。特に高分子量のバインダー樹脂を用いた有機感光層と組み合わせた場合、適正領域からはずれると、フィルミング、局所的なトナー付着による白点若しくは黒点状の画像欠陥が生じやすくなる。

【0057】従って、クリーニングブレードの特性のバ

ラツキ等をキャンセルするための方策もとる必要があり、クリーニングブレードの厚みのバラツキが例えあっても、感光体面への圧接力等に影響がでない、上記設定方法が有効なのであろう。

【0058】本発明において、クリーニングブレードの自由端は、感光体の回転方向と反対方向（カウンター方向）にして圧接することが好ましい。

【0059】クリーニングブレードは、必要に応じ、クリーニングブレードのエッジ部にフッ素系潤滑剤をスプレー塗布するか、もしくは、その上にさらに、幅方向全

域にわたった先端部に、下記フッ素系ポリマーおよびフッ素系樹脂粉体をフッ素系溶剤に分散させた分散体を塗布することが好ましい。

【0060】次に、本発明の有機感光体について記載する。本発明において、有機電子写真感光体（有機感光体）とは電子写真感光体の構成に必要な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0061】次に、本発明のシロキサン系樹脂層を保護層として有する有機感光体について記載する。

【0062】本発明のシロキサン系樹脂層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂層であることが好ましい。

【0063】一般にシロキサン系樹脂層は硬化性有機ケイ素化合物の加水分解生成物を脱水縮合して得られる。代表的には下記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物を原料とした塗布組成物を塗布乾燥することにより形成される。これらの原料は親水性溶媒中では加水分解とその後生じる縮合反応により、溶媒中で有機ケイ素化合物の縮合物（オリゴマー）を形成する。これら塗布組成物を塗布、乾燥することにより、3次元網目構造を形成したシロキサン系樹脂層を形成することができる。

【0064】

一般式（1） $(R)_n-Si-(X)_m$

式中、Siはケイ素原子、Rは該ケイ素原子に炭素が直接結合した形の有機基を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは0～3の整数を表す。

【0065】一般式（1）で表される有機ケイ素化合物において、Rで示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ピフェニル等のアリール基、 γ -グリシドキシプロピル、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル等の含エポキシ基、 γ -アクリロキシプロピル、 γ -メタアクリロキシプロピルの含（メタ）アクリロイル基、 γ -ヒドロキシプロピル、2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ

ロピル等の含水酸基、ビニル、プロペニル等の含ビニル基、 γ -メルカプトプロピル等の含メルカプト基、 γ -アミノプロピル、N- β （-アミノエチル）- γ -アミノプロピル等の含アミノ基、 γ -クロロプロピル、1, 1, 1-トリフルオロプロピル、ノナフルオロヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他ニトロ、シアノ置換アルキル基を挙げられる。特にメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基が好ましい。又Xの加水分解性基としてはメトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ハロゲン基、アシルオキシ基が挙げられる。特に炭素数6以下のアルコキシ基が好ましい。

【0066】又一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の具体的化合物で、nが2以上の場合、複数のRは同一でも異なっても良い。同様に、nが2以下の場合、複数のXは同一でも異なっても良い。又、一般式（1）で表される有機ケイ素化合物を2種以上を用いるとき、R及びXはそれぞれの化合物間で同一でも良く、異なっても良い。

【0067】又前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の中でも、nが1と2の化合物を併用した塗布液から形成されたシロキサン系樹脂層は機械的耐摩耗性が高く、クリーニング性の良好な保護層を形成することができる。

【0068】前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の中でも、nが1と2の下記一般式（2）及び一般式（3）の有機ケイ素化合物を併用した塗布液から形成されたシロキサン系樹脂層は良好な表面物性を備えた保護層を形成することができる。

【0069】一般式（2） $R_1Si(X)_m$

一般式（3） $R_1R_2Si(X)_m$

（式中、 R_1 、 R_2 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基、ビニル基、アミノ基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 C_6F_{11} 、 C_8H_9 を表す。nは1～6の整数、Xは水酸基、又は加水分解性基を表す。）

前記一般式（2）及び一般式（3）で表される有機ケイ素化合物若しくはこれらの加水分解生成物、或いは該加水分解生成物から得られる縮合物を使用して得られた前記シロキサン系樹脂層は弾性と剛性を備え、且つ表面自由エネルギーが小さく、クリーニングブレードのトルク変動を小さく、安定にすることができる。

【0070】前記一般式（2）の有機ケイ素化合物の具体例としては下記の化合物が挙げられる。

【0071】即ち、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、n-プロピルトリクロロシラン、n-ブチルトリクロロシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、トリメトキシビニ

ルシラン、エチルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アリルチオプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-プロモプロピルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビス(エチルメチルケトオキシム)メトキシメチルシラン、ベンチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0072】前記一般式(3)の有機ケイ素化合物の具体例としては下記の化合物が挙げられる。

【0073】ジメチルジクロロシラン、ジメトキシメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルー3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、ジエトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシメチルー3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、クロロメチルジエトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジアセトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、*t*-ブチルフェニルジクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-(3-シアノプロピルチオプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(2-アセトキシエチルチオプロピル)ジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルー2-ピペリジノエチルシラン、ジブトキシジメチルシラン、3-ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、3-(3-アセトキシプロピルチオ)プロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルー3-ピペリジノプロピルシラン、ジエトキシメチルオクタデシルシラン等が挙げられる。

【0074】本発明のシロキサン樹脂層は前記有機ケイ素化合物の中で一般式3の2官能性有機ケイ素化合物を

主成分(併用される有機ケイ素化合物の中で最大の比率で用いる)とすることが好ましい。

【0075】本発明の最も好ましいシロキサン系樹脂層は該シロキサン系樹脂層自体が電荷輸送性を有し、且つ表面自由エネルギーが小さく、該シロキサン系樹脂層の隣接層との接着性や脆弱性が改質されたシロキサン系樹脂層である。

【0076】このようなシロキサン系樹脂層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂層である。該電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂層は、具体的には下記一般式(4)で示された電荷輸送性化合物と前記有機ケイ素化合物又は該縮合物等との縮合反応により形成される。そして該シロキサン系樹脂層を保護層として有する有機感光体は残留電位上昇が小さく且つ表面自由エネルギーが小さく、クリーニングブレードのトルク変動を小さく、且つ安定にすることができ、残留トナーのすり抜けや、ブレードめくれの発生を起しにくい。

20 【0077】一般式(4) $B-(R_1-ZH)_m$ 。式中、Bは電荷輸送性能を有する構造単位を含む1価又は多価の基を表し、 R_1 は単結合又は2価のアルキレン基を表し、Zは酸素原子、硫黄原子又はNHを表し、mは1~4の整数を表す。

【0078】一般式(4)のBは電荷輸送性化合物構造を含む1価以上の基である。ここでBが電荷輸送性化合物構造を含むとは、一般式(4)中の(R_1-ZH)基を除いた化合物構造が電荷輸送性能を有しているか、又は前記一般式(4)中の(R_1-ZH)基を水素原子で置換したBHの化合物が電荷輸送性能を有する事を意味する。

【0079】尚、前記の電荷輸送性化合物とは電子或いは正孔のドリフト移動度を有する性質を示す化合物であり、又別の定義としてはTime-Of-Flight法などの電荷輸送性能を検知できる公知の方法により電荷輸送に起因する検出電流が得られる化合物として定義できる。

【0080】前記シロキサン系樹脂層中に電荷輸送性能を有する構造単位を有する本発明のシロキサン系樹脂層は前記有機ケイ素化合物と電荷輸送性化合物との縮合反応により形成できる。本発明のシロキサン系樹脂層は前記一般式(4)で示された電荷輸送性化合物に代えて前記有機ケイ素化合物と反応性を有する電荷輸送性化合物を用いることもできる。

【0081】前記シロキサン系樹脂層中に5nm~500nmの無機金属酸化物粒子を含有させることが好ましい。即ち、前記シロキサン系樹脂層は水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、又は該有機ケイ素化合物の縮合生成物と水酸基を有する電荷輸送性能化合物、及び5nm~500nmの無機金属酸化物粒子を含

有する組成物と塗布、乾燥させて得られる電荷輸送性を有する複合化された樹脂層が好ましい。

【0082】前記5 nmから500 nmの金属酸化物粒子は通常は液相法によって合成される。金属原子の例としてはSi、Ti、Al、Cr、Zr、Sn、Fe、Mg、Mn、Ni、Cuなどが挙げられる。これらの金属酸化物粒子はコロイド粒子として得ることができる。

【0083】又、前記金属酸化物粒子は該粒子表面に前記有機ケイ素化合物と反応性を有する化合物基を有することが好ましい。該反応性を有する化合物基としては、例えば水酸基、アミノ基等が挙げられる。このような反応性基を有する金属酸化物粒子を用いることにより、本発明の保護層は前記シロキサン系樹脂と該金属酸化物粒子表面が化学結合をした複合化されたシロキサン系樹脂層を形成し、強度と弾性を増強した樹脂層となり、該シロキサン系樹脂層を感光体の保護層として用いるとブレードクリーニング等の擦過に対して摩耗しにくい、電子写真特性の良好な膜を形成する。

【0084】前記水酸基又は加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、及び水酸基又は加水分解性基を有する有機ケイ素化合物から形成された縮合物との総量(H)と前記一般式(4)の化合物の量(I)の組成比としては、質量比で100:3~50:100であることが好ましく、より好ましくは100:10~50:100の間である。

【0085】また前記金属酸化物粒子の添加量(J)は前記総量(H)+化合物の量(I)の総質量100部に対し(J)を1~30質量部を用いることが好ましい。

【0086】前記総量(H)成分が前記の範囲内で使用されると、本発明の感光体表面層の硬度が高く且つ弾力性がある。一方、前記化合物の量(I)が前記の範囲内で使用されると感度や残留電位特性等の電子写真特性が良好であり、前記感光体表面層の硬度が高い。

【0087】更には前記シロキサン系樹脂層の製造過程の乾燥温度を80℃以上の高温で行うこと、更に乾燥後のシロキサン系樹脂層を30℃~100℃で数時間以上の再加熱を行うこと等が好ましい。

【0088】前記のシロキサン系樹脂層を形成するには縮合反応を促進するために縮合触媒としては以下のような縮合触媒が好ましい。

【0089】具体的な縮合触媒としては酸、金属酸化物、金属塩、金属キレート化合物、アルキルアミノシラン化合物など従来シリコンハードコート材料に用いられてきた公知の触媒を用いることができるが、磷酸、酢酸の他、チタンキレートやアルミニウムキレート及びス

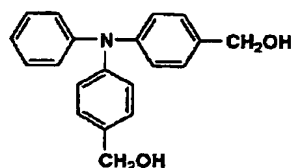
ズ有機酸塩(スタンナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンメルカプチド、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジブチルチンマリエート等)等が好ましい。

【0090】以下に前記一般式(4)で表される好ましい化合物例をあげるが、本発明においては下記化合物には限定されない。

【0091】

【化1】

10 (B-1)

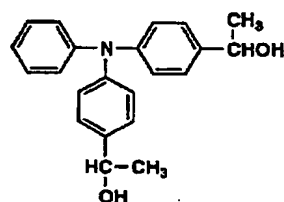


(B-2)

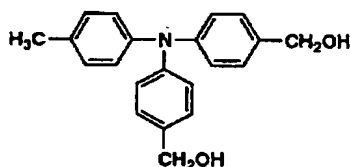


20

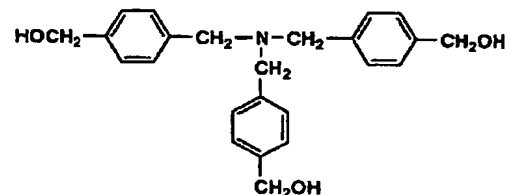
(B-3)



30 (B-4)



(B-5)

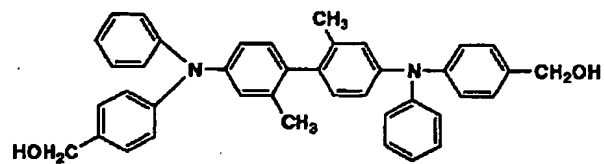


40

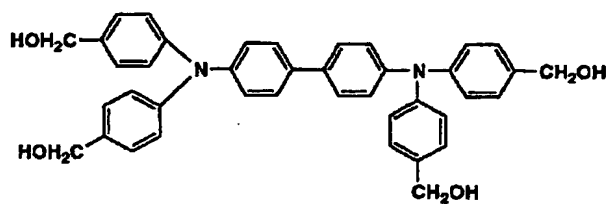
【0092】

【化2】

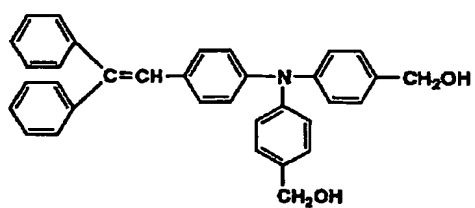
17
(B-6)



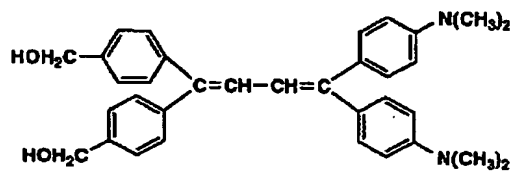
(B-7)



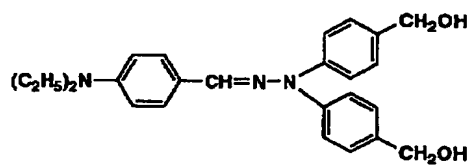
(B-8)



(B-9)



(B-10)

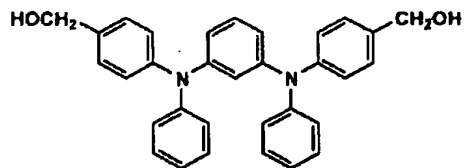


[0 0 9 3]

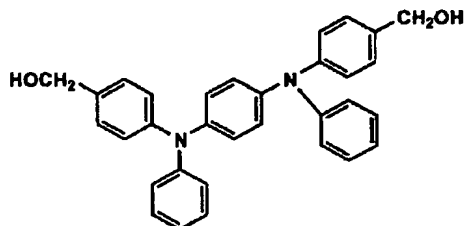
[化 3]

19

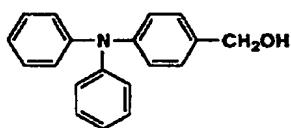
(B-11)



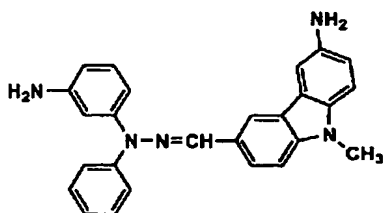
(B-12)



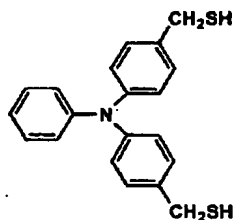
(B-13)



(B-14)



(B-15)



【0094】前記シロキサン系樹脂層には酸化防止剤を含有させることが好ましい。該酸化防止剤とは、その代表的なものは有機感光体中ないしは有機感光体表面に存

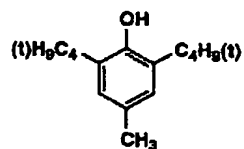
20

在する自動酸化性物質に対して、光、熱、放電等の条件下で酸素の作用を防止ないし、抑制する性質を有する物質である。代表的には下記の化合物群が挙げられる。

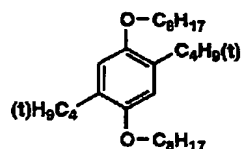
【0095】

【化4】

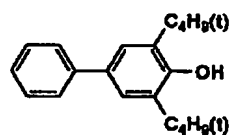
1-1



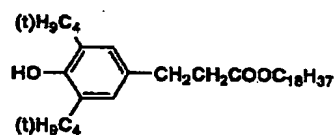
1-2



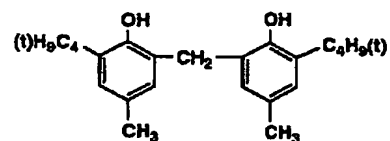
1-3



1-4

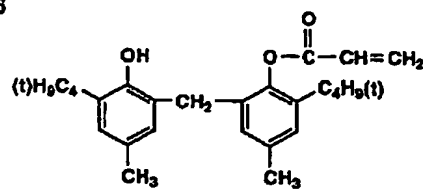


1-5

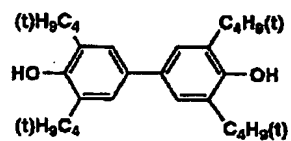


【0096】

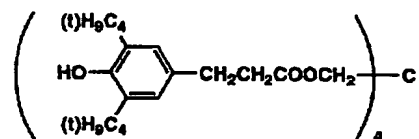
【化5】

21
1-6

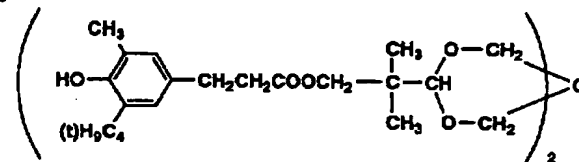
1-7



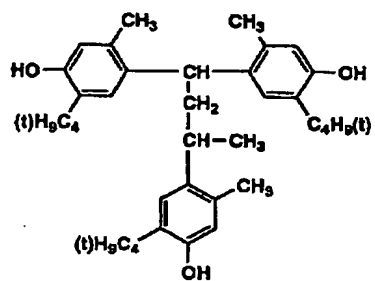
1-8



1-9



1-10



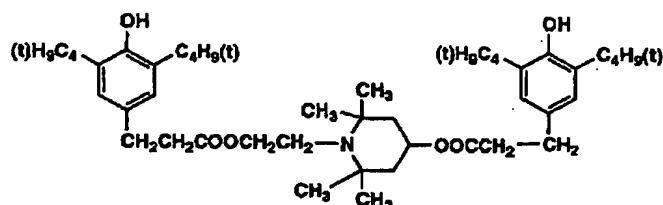
【 0 0 9 7 】

【 化 6 】

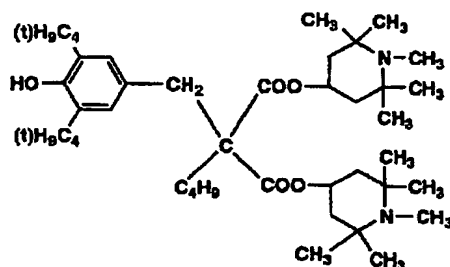
23

24

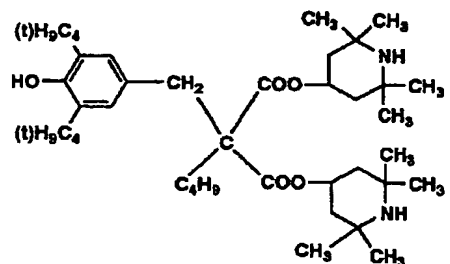
2-1



2-2



2-3



【0098】次に、前記保護層以外の本発明の感光体構成について記載する。本発明の有機電子写真感光体の層構成は、特に限定はないが、電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層（電荷発生と電荷輸送の機能を同一層に有する層）等の感光層とその上に保護層を塗設した構成をとるのが好ましい。

【0099】以下に本発明に用いられる感光体の構成について記載する。導電性支持体本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置をコンパクトに設計するためには円筒状導電性支持体の方が好ましい。

【0100】本発明の円筒状導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるように必要な円筒状の支持体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真円度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0101】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用

30 することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗 $10^3 \Omega \text{cm}$ 以下が好ましい。

【0102】本発明で用いられる導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は100～200g/l、アルミニウムイオン濃度は1～10g/l、液温は20℃前後、印加電圧は約20Vで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常20μm以下、特に10μm以下が好ましい。

【0103】中間層

本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリアー機能を備えた中間層を設けることもできる。

【0104】本発明においては導電性支持体と前記感光層のとの接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層（下引層も含む）を設けることもできる。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビ

50

ニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら下引き樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の膜厚は0.01~0.5 μm が好ましい。

【0105】又本発明に最も好ましく用いられる中間層はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜厚は、0.1~2 μm が好ましい。

【0106】感光層

本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層 (CGL) と電荷輸送層 (CTL) に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取ることで、より繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層 (CGL)、その上に電荷輸送層 (CTL) の構成を取ることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体構成である。

【0107】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。

電荷発生層

電荷発生層：電荷発生層には電荷発生物質 (CGM) を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0108】電荷発生物質 (CGM) としては公知の電荷発生物質 (CGM) を用いることができる。例えばフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを用いることができる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCGMは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のCGMが挙げられる。例えばCu-K α 線に対するブラッグ角 2θ が 27.2° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン、同 2θ が 12.4° に最大ピークを有するベンズイミダゾールペリレン等のCGMは繰り返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加小さくすることができる。

【0109】電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられ

る。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20~600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の膜厚は0.01 μm ~2 μm が好ましい。

【0110】電荷輸送層

電荷輸送層：電荷輸送層には電荷輸送物質 (CTM) 及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0111】電荷輸送物質 (CTM) としては公知の電荷輸送物質 (CTM) を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高移動度で、且つ組み合わされるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5 (eV) 以下の特性を有するものであり、好ましくは0.25 (eV) 以下である。

【0112】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1 (理研計器社製) で測定される。

【0113】電荷輸送層 (CTL) に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0114】これらCTLのバインダーとして最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10~200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は10~40 μm が好ましい。

【0115】保護層

感光体の保護層として、前記シロキサン系樹脂層を設けることにより、本発明の最も好ましい層構成を有する感光体を得ることができる。

【0116】本発明の中間層、感光層、保護層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロ

ヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0117】次に本発明の有機電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお本発明の保護層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0118】次に本発明に用いられるトナーについて記載する。本発明のトナーは個々のトナー粒子の粒度分布、及び形状が比較的均一な重合トナーが好ましい。ここで、重合トナーとはトナー用バインダーの樹脂の生成とトナー形状がバインダー樹脂の原料モノマーの重合、及びその後の化学的処理により形成される得られるトナーを意味する。より具体的には懸濁重合、乳化重合等の重合反応と必要により、その後に行われる粒子同士の融着工程を経て得られるトナーを意味する。

【0119】発明の画像形成方法に用いられる重合トナーとしては特定の形状を有するトナーが好ましい。以下、本発明に好ましく用いられる重合トナーについて記載する。

【0120】本発明に適用される好ましい重合トナーとしては、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が1.6%以下であるトナーを使用することである。このような重合トナーはクリーニングブレードのトルク変動を安定させることができ、優れたクリーニング性能を発揮することを見出した。

【0121】又、トナーによるクリーニングブレードのトルク変動の安定性の違いは、トナー粒子の粒径によっても異なり、粒子径の小さいものの方が像担持体への付着力が高いために、トルクが過大となりやすく、且つトナーがクリーニングブレードをすり抜ける確率が高い。しかしながら、トナー粒子径が大きいものでは、このよ

うなすり抜けは減少するが、解像度等の画質が低下する問題が発生する。

【0122】以上の観点より検討を加えた結果、トナーの形状係数の変動係数が1.6%以下であり、且つトナーの個数粒度分布における個数変動係数が2.7%以下であるトナーを使用することで、クリーニング性、細線再現性に優れ、高品位な画質を長期にわたって形成することができることを見出した。

【0123】また、角がないトナー粒子を50個数%以上とし、個数粒度分布における個数変動係数を2.7%以下に制御することによっても、クリーニング性、細線再現性に優れ、高品位な画質を長期にわたって形成することができる。

【0124】本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0125】

形状係数 = $(\text{最大径} / 2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0126】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0127】本発明の好ましい重合トナーとしては、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることであり、より好ましくは、70個数%以上である。

【0128】この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などでの摩擦帯電性がより均一となり、過度に帯電したトナーの蓄積が無く、現像剤搬送部材表面よりトナーがより交換しやすくなるために、現像ゴースト等の問題も発生しにくくなる。さらに、トナー粒子が破碎しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0129】この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.2～1.6にしたトナーを調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合トナーを調整する段階で全体の形状を制御し、

形状係数を 1.0~1.6、または 1.2~1.6 に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

【0130】本発明に好ましく用いられる重合トナーの形状係数の変動係数は下記式から算出される。

【0131】変動係数 = $[S/K] \times 100 (\%)$

〔式中、S は 100 個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、K は形状係数の平均値を示す。〕

この形状係数の変動係数は 16% 以下であり、好ましくは 14% 以下である。形状係数の変動係数が 16% 以下

であることにより、転写されたトナー層の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなり、画質が向上する。

【0132】このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、樹脂粒子（重合体粒子）を重合、融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子

（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

【0133】モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

【0134】モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置 FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0135】本発明のトナーの個数粒度分布および個数変動係数はコールターカウンター T-A-II あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては $100 \mu\text{m}$ のものを用いて、 $2 \mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。

【0136】トナーの個数粒度分布における個数変動係数は下記式から算出される。

個数変動係数 = $[S/D_n] \times 100 (\%)$

〔式中、S は個数粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は個数平均粒径 (μm) を示す。〕

本発明のトナーの個数変動係数は 27% 以下であり、好ましくは 25% 以下である。個数変動係数が 27% 以下であることにより、転写されたトナー層の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなり、転写効率が高くなって画質が向上する。

【0137】本発明の個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0138】特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を 27% 以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させることが必要である。すなわち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモミキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【0139】本発明の角がないトナー粒子とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、すなわち、図 15 (a) に示すように、トナー粒子 T の長径を L とするとき、半径 ($L/10$) の円 C で、トナー粒子 T の周囲線に対し 1 点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円 C がトナー T の外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみださない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が 1 箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図 15 (b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0140】角がないトナーの測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して 15,000 倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を 100 個のトナー粒子について行った。

【0141】本発明のトナーにおいて、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であり、好ましくは70個数%以上である。角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などのストレスにより微細な粒子の発生などがおこりにくくなり、いわゆる現像剤搬送部材表面に対する付着性の過度なトナーの存在を防止することができるとともに、現像剤搬送部材に対する汚染を抑制することができ、帯電量もシャープにすることができる。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなつて、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0142】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0143】また、樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーにおいては、融着停止段階では融着粒子表面には多くの凹凸があり、表面は平滑でないが、形状制御工程での温度、攪拌翼の回転数および攪拌時間等の条件を適当なものとすることによって、角がないトナーが得られる。これらの条件は、樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面は滑らかとなり、角がないトナーが形成できる。

【0144】本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で3~8 μ mのものが好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。

【0145】個数平均粒径が3~8 μ mであることにより、定着工程において、現像剤搬送部材に対する付着性の過度なトナーや付着力の低いトナー等の存在を少なくすることができ、現像性を長期に渡って安定化することができるとともに、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0146】本発明に好ましく用いられる重合法トナーとしては、トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0147】相対度数(m_1)と相対度数(m_2)との和

(M)が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0148】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD(D:個々のトナー粒子の粒径)を0.23間隔で複数の階級(0~0.23:0.23~0.46:0.46~0.69:0.69~0.92:0.92~1.15:1.15~1.38:1.38~1.61:1.61~1.84:1.84~2.07:2.07~2.30:2.30~2.53:2.53~2.76...)に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0149】〔測定条件〕

(1) アパーチャー:100 μ m

(2) サンプル調製法:電解液〔ISOTON R-11(コールターサイエンティフィックジャパン社製)〕50~100mlに界面活性剤(中性洗剤)を適量加えて攪拌し、これに測定試料10~20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0150】トナーの形状係数を制御する方法の中では重合法トナーが製造方法として簡便である点と、粉碎トナーに比較して表面の均一性に優れる点等で好ましい。

【0151】本発明のトナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合粒子を製造し、その後、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で製造することができる。会合の際にトナーの構成に必要な離型剤や着色剤などの分散液と混合して会合させて調製する方法や、単量体中に離型剤や着色剤などのトナー構成成分を分散した上で乳化重合する方法などがあげられる。ここで会合とは樹脂粒子および着色剤粒子が複数個融着することを示す。

【0152】なお、本発明でいうところの水系媒体とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0153】即ち、重合性単量体中に着色剤や必要に応じて離型剤、荷電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置

へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調製する。

【0154】また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

【0155】樹脂を構成する重合性単量体として使用されるものは、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビ

ニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0156】また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0157】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0158】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油溶性重合開始剤を用いることができる。この油溶性重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2,2-ビス-(4,4-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(*t*-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過氧化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げることができる。

【0159】また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウ

ム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0160】分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を挙げることができる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0161】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20～90℃のものが好ましく、軟化点が80～220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1000～100000、重量平均分子量(Mw)で2000～1000000のものが好ましい。さらに、分子量分布として、Mw/Mnが1.5～100、特に1.8～70のものが好ましい。

【0162】使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガ、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等が挙げられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンを挙げることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。

【0163】これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学17、601(1960)高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ (ゼータ)電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0164】本発明の凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2

倍以上、さらに好ましくは、1.5倍以上添加することがよい。

【0165】無限溶解する溶媒とは、すなわち水に対して無限溶解する溶媒を示し、この溶媒は、本発明においては形成された樹脂を溶解させないものが選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

【0166】この無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1～100体積%が好ましい。

【0167】なお、形状を均一化させるためには、着色粒子を調製し、濾過した後に粒子に対して10質量%以上の水が存在したスラリーを流動乾燥させることが好ましいが、この際、特に重合体中に極性基を有するものが好ましい。この理由としては、極性基が存在している重合体に対して、存在している水が多少膨潤する効果を發揮するために、形状の均一化が特に図られやすいものと考えられる。

【0168】本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、上記樹脂と着色剤を主成分とするトナー粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0169】本発明のトナーに使用する着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガナー銅ーアルミニウム、マンガナー銅ー錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。

【0170】染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC. I. ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同1

78、同222、C. I. ピグメントオレンジ31、同43、C. I. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10~200nm程度が好ましい。

【0171】着色剤の添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加することで凝集させる段階で添加し重合体を着色する方法や、単量体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合し、着色粒子とする方法等を使用することができる。なお、着色剤は重合体を調製する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0172】さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量=1500~9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。

【0173】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0174】なお、これら荷電制御剤や定着性改良剤の粒子は、分散した状態で数平均一次粒子径が10~500nm程度とすることが好ましい。

【0175】いわゆる重合性単量体中に着色剤などのトナー構成成分を分散あるいは溶解したものを水系媒体中に懸濁し、ついで重合せしめてトナーを得る懸濁重合法トナーでは、重合反応を行う反応容器中での媒体の流れを制御することによりトナー粒子の形状を制御することができる。すなわち、形状係数が1.2以上の形状を有するトナー粒子を多く形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを乱流とし、重合が進行して懸濁状態で水系媒体中に存在している油滴が次第に高分子化することで油滴が柔らかい粒子となった時点で、粒子の衝突を行うことで粒子の合一を促進させ、形状が不定形となった粒子が得られる。また、形状係数が1.2より小さい球形のトナー粒子を形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを層流として、粒子の衝突を避けることにより球形の粒子が得られる。この方法により、トナー形状の分布を本発明の範囲内に制御できるものである。以下、本発明に好ましく用いられる反応装置について記載する。

【0176】図5は、一般的に使用されている攪拌翼の構成が一段の反応装置（攪拌装置）を示す説明図であり、2は攪拌槽、3は回転軸、4は攪拌翼、9は乱流形成部材である。

【0177】懸濁重合法においては、特定の攪拌翼を使

用することで、乱流を形成することができ、形状を容易に制御することができる。この理由としては明確ではないが、図5に示されるような攪拌翼4の構成が一段の場合には、攪拌槽2内に形成される媒体の流れが攪拌槽2の下部より上部への壁面を伝って動く流れのみになる。そのため、従来では一般的に攪拌槽2の壁面などの乱流形成部材9を配置することで乱流を形成し、攪拌の効率を増加することがなされている。しかし、このような装置構成では、乱流が一部に形成されるものの、むしろ乱流の存在によって流体の流れが停滞する方向に作用し、結果として粒子に対するズリが少なくなるために、形状を制御することができない。

【0178】懸濁重合法において好ましく使用することができる攪拌翼を備えた反応装置について図面を用いて説明する。

【0179】図6および図7は、それぞれ、そのような反応装置の一例を示す斜視図および断面図である。図6および図7に示す反応装置において、熱交換用のジャケット1を外周部に装着した縦型円筒状の攪拌槽2内の中心部に回転軸3を垂設し、該回転軸3に攪拌槽2の底面に近接させて配設された下段の攪拌翼40と、より上段に配設された攪拌翼50とが設けられている。上段の攪拌翼50は、下段に位置する攪拌翼40に対して回転方向に先行した交差角 α をもって配設されている。本発明のトナーを製造する場合において、交差角 α は90度（°）未満であることが好ましい。この交差角 α の下限は特に限定されるものではないが、5°程度以上であることが好ましく、更に、好ましくは10°以上である。なお、三段構成の攪拌翼を設ける場合には、それぞれ隣接している攪拌翼間で交差角が90度未満であることが好ましい。

【0180】このような構成とすることで、上段に配設されている攪拌翼50によりまず媒体が攪拌され、下側への流れが形成される。ついで、下段に配設された攪拌翼40により、上段の攪拌翼50で形成された流れがさらに下方へ加速されるとともにこの攪拌翼50自体でも下方への流れが別途形成され、全体として流れが加速されて進行するものと推定される。この結果、乱流として形成された大きなズリ応力を有する流域が形成されるために、得られるトナー粒子の形状を制御できるものと推定される。

【0181】なお、図6および図7中、矢印は回転方向を示し、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口、9は攪拌を有効にするための乱流形成部材である。

【0182】ここにおいて攪拌翼の形状については、特に限定はないが、方形板状のもの、翼の一部に切り欠きのあるもの、中央部に一つ以上の中孔部分、いわゆるスリットがあるものなどを使用することができる。これらの具体例を図14に記載する。図14(a)に示す攪拌翼5aは中孔部のないもの、同図(b)に示す攪拌翼5

bは中央に大きな中孔部6bがあるもの、同図(c)に示す攪拌翼5cは横長の中孔部6c(スリット)があるもの、同図(d)に示す攪拌翼5dは縦長の中孔部6d(スリット)があるものである。また、三段構成の攪拌翼を設ける場合において、上段の攪拌翼に形成される中孔部と、下段の攪拌翼に形成される中孔部とは異なるものであっても、同一のものであってもよい。

【0183】図8～図12は、それぞれ、好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図であり、図8～図12において、1は熱交換用のジャケット、2は攪拌槽、3は回転軸、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口、9は乱流形成部材である。

【0184】図8に示す反応装置において、攪拌翼41には折り曲げ部411が形成され、攪拌翼51にはフィン(突起)511が形成されている。

【0185】なお、攪拌翼に折り曲げ部が形成されている場合において、折り曲げ角度は5～45°であることが好ましい。

【0186】図9に示す反応装置を構成する攪拌翼42には、スリット421が形成されていると共に、折り曲げ部422およびフィン423が形成されている。

【0187】なお、当該反応装置を構成する攪拌翼52は、図6に示す反応装置を構成する攪拌翼50と同様の形状を有している。

【0188】図10に示す反応装置を構成する攪拌翼43には、折り曲げ部431およびフィン432が形成されている。

【0189】なお、当該反応装置を構成する攪拌翼53は、図6に示す反応装置を構成する攪拌翼50と同様の形状を有している。

【0190】図11に示す反応装置を構成する攪拌翼44には、折り曲げ部441およびフィン442が形成されている。

【0191】また、当該反応装置を構成する攪拌翼54には、中孔部541が中央に形成されている。

【0192】図12に示す反応装置には、攪拌翼45(下段)と、攪拌翼55(中段)と、攪拌翼65とによる三段構成の攪拌翼が設けられてなる。

【0193】これら折り曲げ部や上部あるいは下部への突起(フィン)を有する構成を持つ攪拌翼は、乱流を効果的に発生させるものである。

【0194】なお、上記の構成を有する上段と下段の攪拌翼の間隙は特に限定されるものではないが、少なくとも攪拌翼の間に間隙を有していることが好ましい。この理由としては明確ではないが、その間隙を通じて媒体の流れが形成されるため、攪拌効率が向上するものと考えられる。但し、間隙としては、静置状態での液面高さに対して0.5～50%の幅、好ましくは1～30%の幅である。

【0195】さらに、攪拌翼の大きさは特に限定されるものではないが、全攪拌翼の高さの総和が静置状態での液面高さの50%～100%、好ましくは60%～95%である。

【0196】また、懸濁重合法において層流を形成させる場合に使用される反応装置の一例を図13に示す。この反応装置には、乱流形成部材(邪魔板等の障害物)は設けられていない点に特徴を有する。

【0197】図13に示した反応装置を構成する攪拌翼46および攪拌翼56は、それぞれ、図6に示す反応装置を構成する攪拌翼40および攪拌翼50と同様の形状および交差角 α を有している。また、図13において、1は熱交換用のジャケット、2は攪拌槽、3は回転軸、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口である。

【0198】なお、層流を形成させる場合に使用される反応装置としては、図13に示されるものに限定されるものではない。

【0199】また、かかる反応装置を構成する攪拌翼の形状については、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有していてもよい。

【0200】一方、樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させる重合法トナーでは、融着段階での反応容器内の媒体の流れおよび温度分布を制御することで、さらには融着後の形状制御工程において加熱温度、攪拌回転数、時間を制御することで、トナー全体の形状分布および形状を任意に変化させることができる。

【0201】すなわち、樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーでは、反応装置内の流れを層流とし、内部の温度分布を均一化することができる攪拌翼および攪拌槽を使用して、融着工程および形状制御工程での温度、回転数、時間を制御することにより、所期の形状係数および均一な形状分布を有するトナーを形成することができる。この理由は、層流を形成させた場で融着させると、凝集および融着が進行している粒子(会合あるいは凝集粒子)に強いストレスが加わらず、かつ流れが加速された層流においては攪拌槽内の温度分布が均一である結果、融着粒子の形状分布が均一になるからであると推定される。さらに、その後の形状制御工程での加熱、攪拌により融着粒子は徐々に球形化し、トナー粒子の形状を任意に制御できる。

【0202】樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーを製造する際に使用される攪拌翼および攪拌槽としては、前述の懸濁重合法において層流を形成させる場合と同様のものが使用でき、例えば図13に示すものが使用できる。攪拌槽内には乱流を形成させるような邪魔板等の障害物を設けないことが特徴である。攪拌翼の構成については、前述の懸濁重合法に使用される攪拌翼と同様に、上段の攪拌翼が、下段の攪拌翼に対して回転方向に先行した交差角 α を持って配設された、多段の構成

とすることが好ましい。

【0203】この攪拌翼の形状についても、前述の懸濁重合法において層流を形成させる場合と同様のものが使用でき、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、図14(a)に示した方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有していてもよい。

【0204】また、本発明のトナーでは、外添剤として無機微粒子や有機微粒子などの微粒子を添加して使用することでより効果を発揮することができる。この理由としては、外添剤の埋没や脱離を効果的に抑制することができるため、その効果が顕著にでるものと推定される。

【0205】この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェッタビリティとして40～95のものが好ましい。メタノールウェッタビリティとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているピュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa(ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0206】疎水化度＝ $(a / (a + 50)) \times 100$
この外添剤の添加量としては、トナー中に0.1～5.

感光体P1の製造

〈下引き層〉

チタンキレート化合物 (TC-750: 松本製薬製)	30g
シランカップリング剤 (KBM-503: 信越化学社製)	17g
2-プロパノール	150ml

上記塗布液を用いてφ100mmの円筒形の導電性支持体上に、乾燥膜厚0.5μmとなるよう塗布した。

〈電荷発生層〉

Y型チタニルフタロシアニン (Cu-Kα特性X線によるX線回折の最大ピーク角度が2θで27.3)	60g
シリコーン変性ブチラール樹脂 (X-40-1211M: 信越化学社製)	700g
2-ブタノン	2000ml

を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記下引き層の上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚0.2μmの電荷発生

〈電荷輸送層〉

電荷輸送物質 [N-(4-メチルフェニル)-N-{4-(β-フェニルスチリル)フェニル}-p-トルイジン]	225g
ポリカーボネート (粘度平均分子量30,000)	300g

0質量%、好ましくは0.5～4.0質量%である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0207】本発明に用いられるトナーには外添剤としては脂肪酸金属塩が添加されてもよい。脂肪酸及びその金属塩としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキシン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸があげられ、その金属塩としては亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムなどの金属との塩があげられる。本発明においては、ステアリン酸亜鉛が特に好ましい。

【0208】二成分現像剤を調製するためには、トナーとキャリアとを混合して調製される。現像剤に対するトナー濃度としては2～10質量%に混合して使用される。

【0209】本発明に係わる現像方法は、特に限定されない。感光体表面と現像剤層とが現像領域で接触した状態で現像が行われる接触現像方法であっても、感光体と現像剤層とが現像領域で非接触の状態に保たれ、交番電界等の作用により感光体表面と現像剤層間の間隙をトナーを飛翔させて現像する非接触現像方法であってもよい。

【0210】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

【0211】以下に本発明の像担持体として、以下の感光体を作製した。

【0212】

層を形成した。

【0213】

43

酸化防止剤 (例示化合物 1-3)

ジクロロメタン

を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、乾

〈保護層〉

メチルトリメトキシシラン

ジメチルジメトキシシラン

例示化合物 (B-1)

酸化防止剤 (例示化合物 2-1)

1-ブタノール

コロイダルシリカ (30%メタノール溶液)

2%酢酸

アルミニウムトリシアセチルアセトナート

シラン化合物と 1-ブタノール、2%酢酸を混合し、攪拌しながら 40℃の温度で 16 時間攪拌した後、例示化合物 (B-1)、酸化防止剤、アルミニウムトリシアセチルアセトナートを加えて更に室温で 1 時間攪拌して保護層用の塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置により乾燥膜厚 1 μm の樹脂層を形成し、この樹脂層を 110℃、1 時間の加熱

〈保護層〉

メチルトリメトキシシラン

ジメチルジメトキシシラン

例示化合物 (B-1)

酸化防止剤 (例示化合物 2-1)

1-ブタノール

2%酢酸

アルミニウムトリシアセチルアセトナート

シラン化合物と 1-ブタノール 25 g、2%酢酸を混合し、加熱攪拌しながら生成してくるメタノールを留去しながら計 36 時間の反応を行った。次いで 1-ブタノール 200 g、例示化合物 (B-1)、酸化防止剤、アルミニウムトリシアセチルアセトナートを加えて更に室温で 1 時間攪拌して保護層用の塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置により乾燥膜厚 3 μm の樹脂層を形成し、該樹脂層を 120℃、1.5 時間の加熱硬化を行い、電荷輸送性を有する架橋構造のシロキサン系樹脂層を形成し、感光体 P2 を作製した。

【0217】感光体 P3 の製造

感光体 P1 の作製において、保護層を除き、且つ電荷輸送層の乾燥膜厚を 21 μm にした以外は同様にして感光体 P3 を作製した。

【0218】以下に本発明に用いるトナーとして、以下のトナーを作製した。

トナー T1、T2、T4、T5 の製造 (乳化重合法の例)

n-ドデシル硫酸ナトリウム 0.90 kg と純水 10.0 l を入れ攪拌溶解する。この溶液に、リーガル 330 R (キャボット社製カーボンブラック) 1.20 kg を

44

6 g

2000 ml

乾燥膜厚 20 μm の電荷輸送層を形成した。

【0214】

150 g

30 g

50 g

1 g

225 g

100 g

106 g

1 g

硬化を行い、電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂層の保護層を形成し感光体 P1 を作製した。

【0215】感光体 P2 の製造

感光体 P1 と同様にして電荷輸送層までを作製した。

【0216】

40 g

142 g

50 g

0.5 g

225 g

106 g

1 g

徐々に加え、1 時間よく攪拌した後、サンドグラインダー (媒体型分散機) を用いて、20 時間連続分散した。このものを「着色剤分散液 1」とする。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.055 kg とイオン交換水 4.0 l からなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液 A」とする。

【0219】ノニルフェノールポリエチレンオキサイド 10 モル付加物 0.014 kg とイオン交換水 4.0 l からなる溶液を「ノニオン界面活性剤溶液 B」とする。過硫酸カリウム 223.8 g をイオン交換水 12.0 l に溶解した溶液を「開始剤溶液 C」とする。

【0220】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた 100 l の GL (グラスライニング) 反応釜に、WAX エマルジョン (数平均分子量 3000 のポリプロピレンエマルジョン: 数平均一次粒子径 = 120 nm / 固形分濃度 = 29.9%) 3.41 kg と「アニオン界面活性剤溶液 A」全量と「ノニオン界面活性剤溶液 B」全量とを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水 4.0 l を加える。

【0221】加熱を開始し、液温度が 75℃になったところで、「開始剤溶液 C」全量を滴下して加えた。その後、液温度を 75℃±1℃に制御しながら、スチレン 1

2. 1 kg とアクリル酸 n-ブチル 2. 88 kg とメタクリル酸 1. 04 kg と t-ドデシルメルカプタン 5. 48 g とを滴下しながら投入する。滴下終了後、液温度を $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ に上げて、6 時間加熱攪拌を行った。ついで、液温度を 40°C 以下に冷却し攪拌を停止し、ボールフィルターで濾過し、これを「ラテックス①-A」とする。

【0222】なお、ラテックス①-A 中の樹脂粒子のガラス転移温度は 57°C 、軟化点は 121°C 、分子量分布は、重量平均分子量 = 1. 27 万、重量平均粒径は 120 nm であった。

【0223】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0. 055 kg をイオン交換純水 4. 0 l に溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液 D」とする。また、ノニルフェノールポリエチレンオキサイド 10 モル付加物 0. 014 kg をイオン交換水 4. 0 l に溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液 E」とする。

【0224】過硫酸カリウム（関東化学社製）200. 7 g をイオン交換水 12. 0 l に溶解した溶液を「開始剤溶液 F」とする。

【0225】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、櫛形パッフルを付けた 100 l の GL 反応釜に、WAX エマルジョン（数平均分子量 3000 のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径 = 120 nm / 固形分濃度 29. 9%）3. 41 kg と「アニオン界面活性剤溶液 D」全量と「ノニオン界面活性剤溶液 E」全量とを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水 44. 0 l を投入する。加熱を開始し、液温度が 70°C になったところで、「開始剤溶液 F」を添加する。ついで、スチレン 11. 0 kg とアクリル酸 n-ブチル 4. 00 kg とメタクリル酸 1. 04 kg と t-ドデシルメルカプタン 9. 02 g とをあらかじめ混合した溶液を滴下する。滴下終了後、液温度を $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に制御して、6 時間加熱攪拌を行った。さらに、液温度を $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に上げて、12 時間加熱攪拌を行った。液温度を 40°C 以下に冷却し攪拌を停止する。ボールフィルターで濾過し、この濾液を「ラテックス①-B」とした。

【0226】なお、ラテックス①-B 中の樹脂粒子のガラス転移温度は 58°C 、軟化点は 132°C 、分子量分布は、重量平均分子量 = 24. 5 万、重量平均粒径は 110 nm であった。

【0227】塩析剤としての塩化ナトリウム 5. 36 kg をイオン交換水 20. 0 l に溶解した溶液を「塩化ナトリウム溶液 G」とする。

【0228】フッ素系ノニオン界面活性剤 1. 00 g をイオン交換水 1. 00 l に溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液 H」とする。

【0229】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、粒径および形状のモニタリング装置を付けた 100 l の SUS 反応釜（図 13 に示した構成の反応装置、交差角 α

は 20° ）に、上記で作製したラテックス①-A = 20. 0 kg とラテックス①-B = 5. 2 kg と着色剤分散液 1 = 0. 4 kg とイオン交換水 20. 0 kg とを入れ攪拌する。ついで、 40°C に加温し、塩化ナトリウム溶液 G、イソプロパノール（関東化学社製）6. 00 kg、ノニオン界面活性剤溶液 H をこの順に添加する。その後、10 分間放置した後に、昇温を開始し、液温度 85°C まで 60 分で昇温し、 $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ にて 0. 5 ~ 3 時間加熱攪拌して塩析／融着させながら粒径成長させる。次に純水 2. 1 l を添加して粒径成長を停止する。

【0230】温度センサー、冷却管、粒径および形状のモニタリング装置を付けた 5 l の反応容器（図 13 に示した構成の反応装置、交差角 α は 20° ）に、上記で作製した融着粒子分散液 5. 0 kg を入れ、液温度 $85^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ にて、0. 5 ~ 1. 5 時間加熱攪拌して形状制御した。その後、 40°C 以下に冷却し攪拌を停止する。次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、目開き $45\text{ }\mu\text{m}$ の篩いで濾過し、この濾液を会合液①とする。ついで、ヌッチェを用いて、会合液①よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。

【0231】この非球形状粒子をフラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度 60°C にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて 60°C の温度で乾燥させた。得られた着色粒子の 100 質量部に、シリカ微粒子 1 質量部およびステアリン酸亜鉛 0. 1 質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して下表の如き、乳化重合会合法によるトナーを得た。前記塩析／融着段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数を調整して、表 1 に示すトナー T1、T2、T4、及びトナー T5 を得た。

【0232】トナー T3 の製造（懸濁重合法の例）
スチレン = 165 g、n-ブチルアクリレート = 35 g、カーボンブラック = 10 g、ジ-*t*-ブチルサリチル酸金属化合物 = 2 g、スチレン-メタクリル酸共重合体 = 8 g、パラフィンワックス (mp = 70°C) = 20 g を 60°C に加温し、TK ホモミキサー（特殊機化工業社製）にて 12000 rpm で均一に溶解、分散した。これに重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-バレントリル） = 10 g を加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。ついで、イオン交換水 710 g に 0. 1 M 燐酸ナトリウム水溶液 450 g を加え、TK ホモミキサーにて 13000 rpm で攪拌しながら 1. 0 M 塩化カルシウム 68 g を徐々に加え、燐酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TK ホモミキサーにて 10000 rpm で 20 分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌翼の構成が図 6 に示したよう

な構成の反応装置（交差角 α は 45° ）を使用し、 $75 \sim 95^\circ\text{C}$ にて $5 \sim 15$ 時間反応させた。塩酸により磷酸三カルシウムを溶解除去し、次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、ついで濾過、洗浄、乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部およびステアリン酸亜鉛0.1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して懸濁重合法によるトナーを得た。

【0233】前記重合時にモニタリングを行い、液温度、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数を調整して、下記表1に示すトナーT3を得た。

【0234】

【表1】

トナー番号	形状係数 1.0~1.6の 割合(%)	形状係数 1.2~1.6の 割合(%)	形状係数の 変動係数 (%)	角がない トナー粒子 の割合(%)	個数平均粒径 (μm)	個数分布の 変動係数 (%)	m_1 と m_2 との 和M (%)
トナーT1	69.1	65.8	14.9	53	7.4	26.2	74.0
トナーT2	67.7	66.7	15.3	58	6.7	25.8	72.1
トナーT3	89.5	66.9	14.8	51	7.9	26.6	77.8
トナーT4	64.4	60.6	16.5	47	9.3	27.5	68.3
トナーT5	64.3	62.3	16.8	48	2.8	28.3	67.4

【0235】現像剤の作製

現像剤1の作製

前記トナーT1、100部に対して外添剤として平均粒径12nmの疎水性シリカ粒子（R805：日本アエロジル社製）0.4部、チタニア粒子（T805：日本アエロジル社製）0.6部を混合し、ヘンシェルミキサーで常温下、攪拌羽根の周速40（m/sec）で10分間混合し、負帯電性トナーを得た。このトナーの固着率は45%であった。

【0236】上記トナーに、シリコン樹脂を被覆した40
体積平均粒径60 μm のフェライトキャリアを混合して、トナー濃度が5%の現像剤1を調製した。

【0237】現像剤2、3、4、5の作製

前記現像剤1の作製においてトナーT1の代わりにトナーT2を用いた他は同様にして現像剤2を調製した。又、トナーT1の代わりにトナーT3を用いた他は同様にして現像剤3を調製した。同様にトナーT1の代わりにトナーT4、トナーT1の代わりにトナーT5を用い

て、現像剤4、現像剤5を調製した。

【0238】本発明のクリーニング装置に用いるクリーニングブレードとして、以下のクリーニングブレードを作製した。

【0239】クリーニングブレードの製造

加熱溶解したウレタンブレポリマーに1、4-ブタンジオールおよびトリメチロールプロパンを下記配合比で混合し、予め加熱しておいた金型に注型し、加熱硬化させた。成形後、幅、厚さ、長さを調整し切断加工し、クリーニングブレードを作製した。このクリーニングブレードを支持板にホットメルト接着剤で接着しクリーニングブレードを得た。自由長は9.5mmとした。次いで必要に応じクリーニングブレードのエッジ部にフッ素潤滑剤をスプレー塗布し、その上に、更に幅方向全域に渡って先端部に下記フッ素系ポリマー、及びフッ素系樹脂粉末をフッ素系溶剤に分散させた溶液をスプレーで塗布し、3種のクリーニングブレードを得た。

【0240】

クリーニングブレード1

ウレタン：エチレンアジベート系ブレポリマー

49

(Mn=2000、NCO%=6.5%)

1, 4-ブタンジオール

トリメチロールプロパン

・フッ素系潤滑剤

ポリフロンスプレーワックス (ダイキン工業 (株))

・フッ素系ポリマー及びフッ素系樹脂粉末

PVDF

・フッ素系溶剤

キシレンヘキサフルオライド

以上、得られたクリーニングブレードをB1とする。

【0241】

クリーニングブレード2

ウレタン：エチレンアジベート系プレポリマー

(Mn=2000、NCO%=6.5%)

1, 4-ブタンジオール

トリメチロールプロパン

・フッ素系潤滑剤

ルフロンスプレーワックス (ダイキン工業 (株))

・フッ素系ポリマー及びフッ素系樹脂粉末

PTFE、PVDF

・フッ素系溶剤

キシレンヘキサフルオライド

以上、得られたクリーニングブレードをB2とする。

【0242】

クリーニングブレード3

ウレタン：エチレンアジベート系プレポリマー

(Mn=2000、NCO%=6.5%)

1, 4-ブタンジオール

トリメチロールプロパン

・フッ素系潤滑剤

使用しない

・フッ素系ポリマー及びフッ素系樹脂粉末

PTFE

・フッ素系溶剤

キシレンヘキサフルオライド

以上、得られたクリーニングブレードをB3とする。

【0244】

【0243】動トルク、及びクリーニング性の評価-1

【表2】

実施例 No.	感光体 No.	トナーNo.	ブレード部材	当接角	当接荷重 (N/m)
実施例 1	P1	T1	B1	20 度	17.6
実施例 2	P1	T2	B2	22 度	16.7
実施例 3	P2	T3	B1	19 度	15.7
実施例 4	P2	T2	B3	18 度	18.6
実施例 5	P2	T3	B3	21 度	19.6
実施例 6	P1	T2	B2	23 度	15.6
比較例 1	P3	T2	B2	13 度	16.7
比較例 2	P3	T3	B3	25 度	21.6
比較例 3	P3	T2	B1	24 度	13.7
比較例 4	P2	T2	B2	22 度	15.7
比較例 5	P2	T3	B3	12 度	21.6
比較例 6	P2	T4	B1	20 度	17.7
比較例 7	P2	T5	B1	20 度	17.6

50

100質量部

4.3質量部

2.2質量部

【0245】表2に記載のように、感光体、現像剤、及びクリーニングブレードの部材及び当節条件の組み合わせを設定し、基本的に図1記載の画像形成プロセスを有するコニカ社製デジタル複写機Konica 7050

(コロナ帯電、レーザ露光、反転現像、静電転写、爪分離、クリーニングブレードを採用プロセスを有する)を用いて評価を行った。評価は、画素率が7%の文字画像、中間調画像、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像を用い、常温常湿環境下(24℃、60%RH)でA4紙100万枚の連続コピーを行った。但し、上記評価スタート前に感光体とクリーニングブレードをなじませるために、感光体とクリーニングブレードにセッティングパウダーを散布し、感光体を1分間回転させた。又、動トルクの平均値と τ の測定は前述したトルク測定器を用いて測定した。又、その他の評価条件を下記に記す。評価結果は表3に記す。

【0246】その他評価条件

尚、上記7050を用いたその他の評価条件は下記の条件に設定した。

【0247】帯電条件

帯電器；スコロトン帯電器、初期帯電電位を-750V

露光条件

露光部電位を-50Vにする露光量に設定。

【0248】現像条件

DCバイアス；-550V

Dsd；550 μ m

現像剤層規制；エッジカット方式

現像剤層厚；700 μ m

現像スリーブ径；40mm

転写条件

転写極；コロナ帯電方式、転写ダミー電流値；45 μ A

クリーニング条件

クリーニングブレードの種類、及び設定条件は表2に記載した。

【0249】評価項目と評価基準

ハーフトーン班

画像濃度0.4の中間調画像を作製し、感光体周方向のムラの有無を目視で判定した。

【0250】ブレード欠けによる白スジ

ベタ黒画像中の白スジ状の画像不良の有無を目視で判定した。

【0251】ブレード減耗量

図17はクリーニングブレードエッジ摩耗量の測定方法を説明する模式図である。図17に示すようにクリーニングブレードエッジ摩耗量は光学或いはレーザー顕微鏡を用い、エッジ部を拡大してその画像から実測する。

【0252】図17では121が感光体ドラム、126Aがクリーニングブレード、191はブレードの支持部材、126Bはクリーニングブレードのエッジ摩耗量を示す。

【0253】感光体膜厚減耗量

感光層の膜厚は均一膜厚部分をランダムに10ヶ所測定し、その平均値を感光層の膜厚とする。膜厚測定器は渦電流方式の膜厚測定器EDDY 560C (HELMUT FISCHER GMBH CO社製)を用いて行い、実写試験前後の感光層膜厚の差を膜厚減耗量とする。

【0254】総合評価

◎：感光体やブレードの減耗が極めて少なく、クリーニング性も100万コピーまで良好。

【0255】○：感光体やブレードの減耗が少なく、クリーニング性も50万コピーまで良好。

【0256】×：クリーニング性が不十分、或いは感光体やブレードの減耗が大きく高耐久が要求されるコピー機等では実用性がない。

【0257】評価結果を表3に示す。

【0258】

【表3】

実施例 No.	Y_0 (N・m)	Y_{100} (N・m)	$Y_{100}-Y_0$	Y_{100}/Y_0	τ (秒)	ハーフトーン 班	ブレード欠け による白スジ	ブレード 減耗量	感光体 減耗量	総合 評価
実施例1	0.049	0.108	0.059	2.204	0.086	100万コピー迄無し	100万コピー迄無し	5 μ m	2 μ m	○
実施例2	0.245	0.353	0.108	1.441	0.182	100万コピー迄無し	100万コピー迄無し	4 μ m	2 μ m	○
実施例3	0.304	0.49	0.186	1.612	0.012	100万コピー迄無し	100万コピー迄無し	4 μ m	1 μ m	○
実施例4	0.069	0.196	0.127	2.841	0.490	100万コピー迄無し	100万コピー迄無し	4 μ m	1 μ m	○
実施例5	0.020	0.030	0.010	1.5	0.018	100万コピー迄無し	100万コピー迄無し	5 μ m	1 μ m	○
実施例6	0.108	0.304	0.196	2.815	0.398	100万コピー迄無し	100万コピー迄無し	5 μ m	2 μ m	○
比較例1	0.147	0.353	0.206	2.401	0.522	10万コピーで発生	5万コピーで発生	25 μ m	12 μ m	×
比較例2	0.372	0.421	0.049	1.132	0.544	8万コピーで発生	4万コピーで発生	20 μ m	10 μ m	×
比較例3	0.020	0.06	0.040	3	0.680	15万コピーで発生	4万コピーで発生	20 μ m	12 μ m	×
比較例4	0.108	0.118	0.010	1.093	0.007	50万コピーで発生	20万コピーで発生	8 μ m	4 μ m	×
比較例5	0.137	0.118	(0.019)	0.861	1.120	50万コピーで発生	25万コピーで発生	12 μ m	3 μ m	×
比較例6	0.050	0.258	0.208	5.160	0.618	50万コピーで発生	15万コピーで発生	10 μ m	3 μ m	×
比較例7	0.048	0.260	0.212	5.417	0.650	50万コピーで発生	15万コピーで発生	10 μ m	3 μ m	×

【0259】表3より明らかなように、シロキサン系樹脂層の保護層を有する有機感光体上の残留トナーは式1の $(Y_{100}-Y_0)$ 、式2の Y_{100}/Y_0 、及び τ の値が本

発明内の数値に設計されたクリーニング装置との組み合わせのときはハーフトーン班、及びブレード欠けによる白スジの発生評価が良好であり、ブレード減耗量、感光

体減耗量も小さいのに対し、感光体に保護層がなく、式 1 の $(Y_{100} - Y_0)$ 、式 2 の Y_{100}/Y_0 、及び τ の値の少なくとも 1 つの値が本発明外であるときは、即ち τ が 0.5 を越えた比較例 1、2、3 ではブレード減耗量、感光体減耗量が大きく、ブレード欠けによる白スジが発生しており、又、保護層があっても τ が小さすぎるか大きすぎる比較例 4、5 の場合はハーフトーン斑の発生が著しい。又、 Y_{100}/Y_0 の比が 2.95 を大きく越えた比較例 6、7 はブレード欠けによる白スジの発生が著しい。

【0260】

【発明の効果】以上、実施例からも明らかなように、シロキサン系樹脂層の保護層を有する有機感光体上の残留トナーは該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルクの平均値：トナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルクの平均値を Y_0 、100% 黒化率でトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルクの平均値を Y_{100} の間に前記式 1、及び前記式 2 を満足するように設計されることにより、又クリーニングブレードの動トルクを Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間 (τ) が 0.010 ~ 0.500 秒に設計されることにより、画像欠陥が少なく、しかもブレードや感光体の減耗を小さくし、高画質、高耐久の画像形成方法、画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の全体の構成を示す概要構成図である。

【図 2】本発明のクリーニングブレードを有するクリーニング装置の構成図である。

【図 3】クリーニングブレードが有機感光体との摩擦により発生する動トルクの測定グラフである。

【図 4】クリーニングブレードの支持部材への固定方法を示した図である。

【図 5】攪拌翼の構成が一段の反応装置を示す説明図である。

【図 6】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の一例を示す斜視図である。

【図 7】図 6 に示した反応装置の断面図である。

【図 8】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図 9】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図 10】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図 11】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図 12】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図 13】層流を形成させる場合に使用される反応装置の一例を示す斜視図である。

【図 14】攪拌翼の形状の具体例を示す概略図である。

10 【図 15】(a) は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

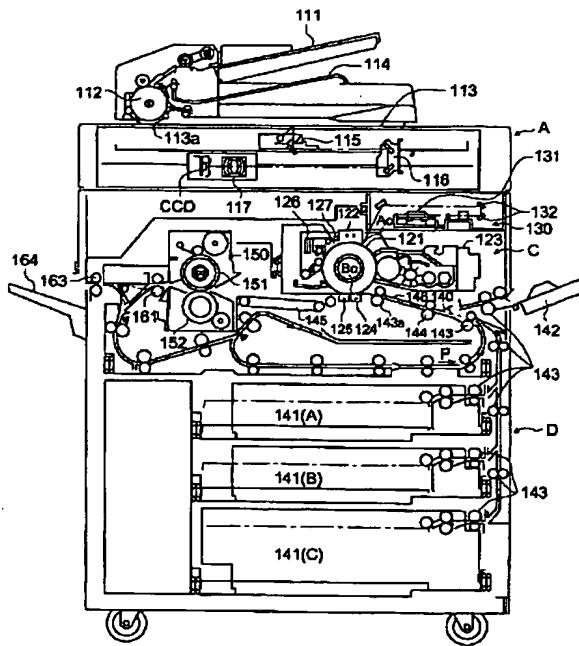
【図 16】トルク測定器の概念図である。

【図 17】クリーニングブレードエッジ摩耗量の測定方法を説明する模式図である。

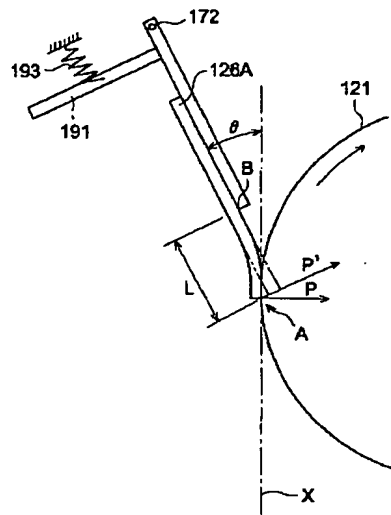
【符号の説明】

- 1 熱交換用ジャケット
- 2 攪拌槽
- 3 回転軸
- 20 4 攪拌翼
- 40 下段に位置する攪拌翼
- 411 折り曲げ部
- 421 スリット
- 423 フィン
- 50 上段に位置する攪拌翼
- 541 中孔部
- 55 中段に位置する攪拌翼
- 5a, 5b, 5c, 5d 攪拌翼
- 6b, 6c, 6d 中孔部
- 30 7 上部材料投入口
- 8 下部材料投入口
- 9 乱流形成部材
- α 交差角
- 121 感光体
- 122 帯電器
- 123 現像装置
- 123H トナー補給ユニット
- 124 転写器
- 125 分離器
- 40 126 クリーニング装置
- 126A クリーニングブレード
- 127 PCL (プレチャージランプ)
- 130 露光光学系

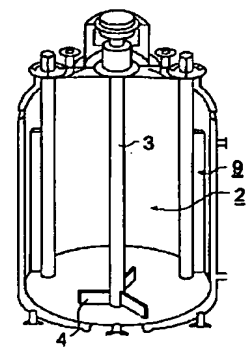
【図1】



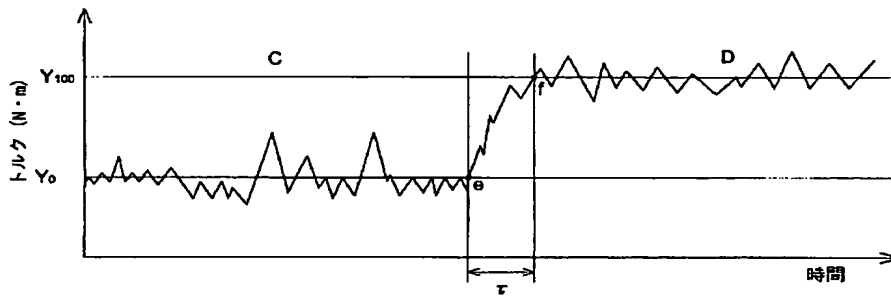
【図2】



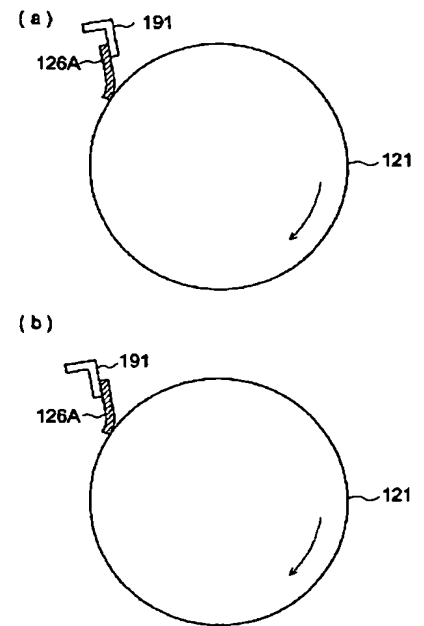
【図5】



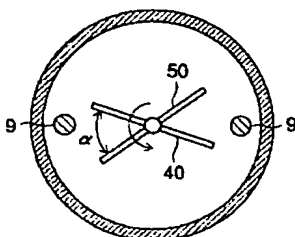
【図3】



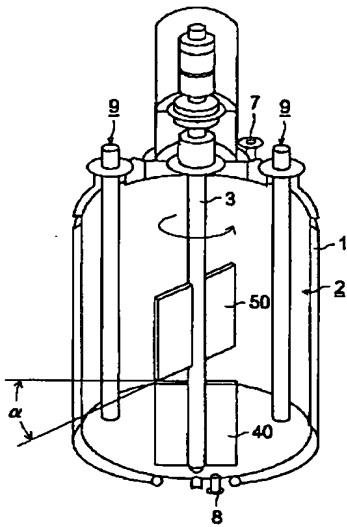
【図4】



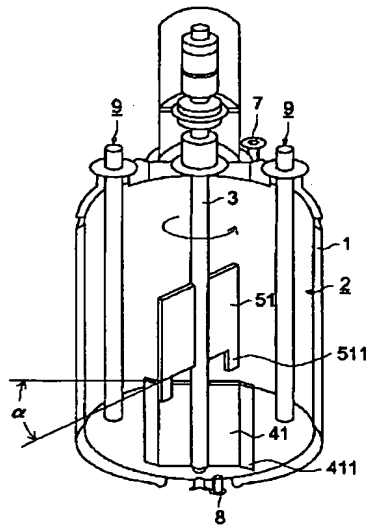
【図7】



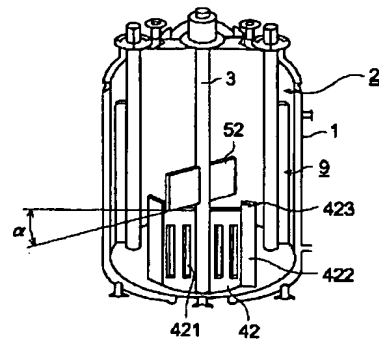
【図 6】



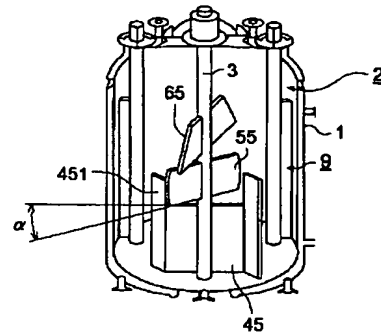
【図 8】



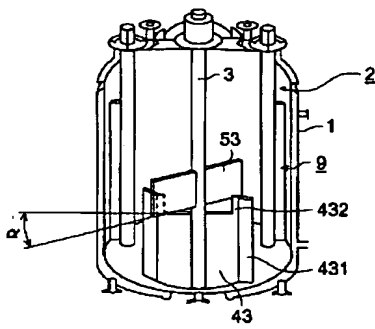
【図 9】



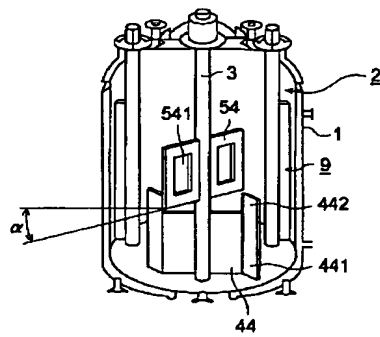
【図 12】



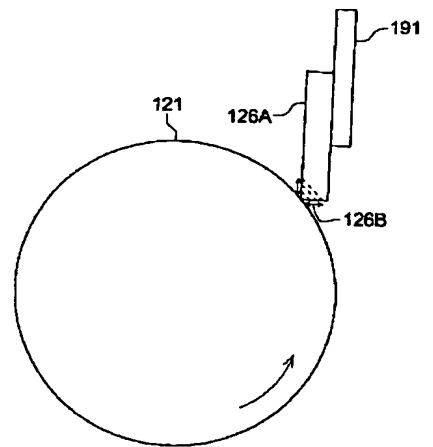
【図 10】



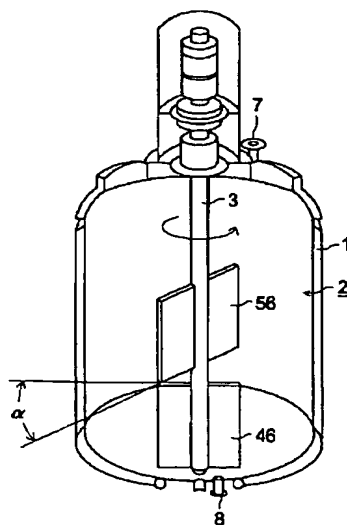
【図 11】



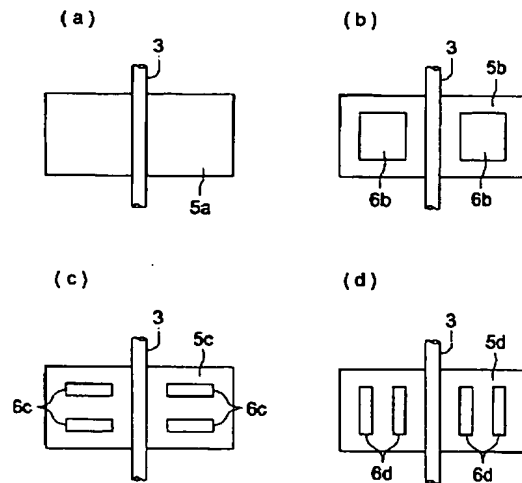
【図 17】



【図 13】



【図 14】



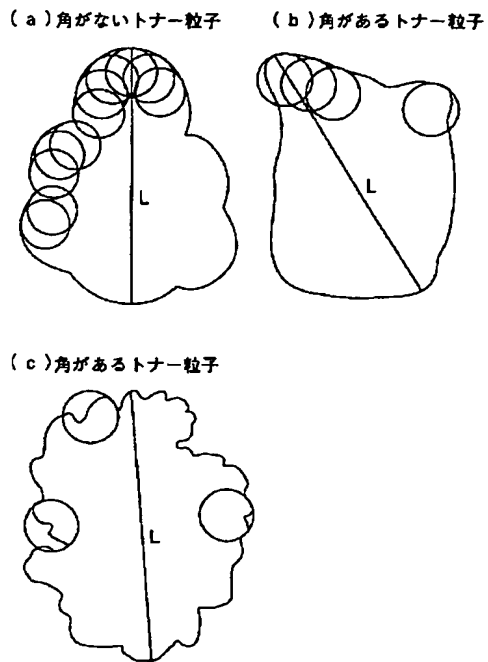
(a)

(b)

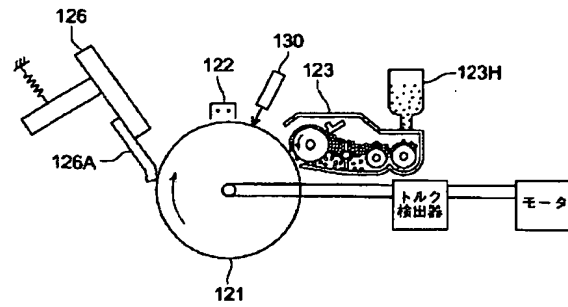
(c)

(d)

【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA15 AB03 AB06 DA07 EA05
EA07
2H034 BF02 BF07
2H068 AA03 BB33 FC08 FC15